

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-241811
 (43)Date of publication of application : 26.09.1989

H01G 9/00

(51)Int.Cl.

(21)Application number : 63-068247

(22)Date of filing : 24.03.1988

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
ELNA CO LTD(72)Inventor : MORIMOTO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA
SANADA YASUHIRO
ARIGA HIROSHI

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrode capable of keeping a stable activity over a long period of time by using a polarizable electrode made of activated charcoal containing specific amounts of Fe, Cr, Ni, Na, K and Cl and having an ash component not greater than 0.5% as an impurity.

CONSTITUTION: In an electric double-layer capacitor using an electric double-layer formed in an interface between a polarizable electrode and an electrolytic solution, a polarizable electrode containing Fe (not greater than 200ppm), Cr (not greater than 10ppm), Ni (not greater than 10ppm), Na (not greater than 200ppm), K (not greater than 200ppm), and Cl (not greater than 300ppm) as an impurity and having an ash component not greater than 0.5% is used. For activated charcoal used for polarizable electrodes, woody phenol resin as a material or the activated charcoal powders mixed with an electrolytic solution and formed into paste for an electrode containing pitch resin may be used for electrodes. However, for an electrode excellent in size per volume and having mechanical strength, an electrode for which activated charcoal is formed into a sheet by using a binding agent, such as polytetrafluoroethylene, having resistance against chemicals, can be cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Off

⑫ 公開特許公報(A) 平1-241811

⑬ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/00識別記号
3 0 1庁内整理番号
7924-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 昭63-68247

⑰ 出 願 昭63(1988)3月24日

⑱ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
 ⑱ 発 明 者 平 塚 和 也 神奈川県横浜市泉区弥生台72-7
 ⑱ 発 明 者 真 田 恭 宏 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404-1-11
 ⑱ 発 明 者 有 賀 広 志 神奈川県横浜市神奈川区片倉1-17-14
 ⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑰ 出 願 人 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 分極性電極と電解液の界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、不純物としてFe 200ppm以下 Cr 10ppm以下 Ni 10ppm以下 Na 200ppm以下 K 200ppm以下 Cl 300ppm以下を有し灰分が0.5%以下である活性炭よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。
2. 活性炭がヤシガラ炭である請求項1の電気二重層コンデンサ。
3. 活性炭の比表面積が1500~1900m²/g平均細孔径が13~20Å、全細孔容積が0.6~0.9 ml/g、細孔径20Å以上の細孔の容積が全細孔容積に対して30~50%の範囲である請求項1又は2記載の電気二重層コンデンサ。

4. 電解液が非水溶媒系電解液である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

5. 電解液が水溶液系電解液である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

〔従来の技術〕

電気二重層コンデンサに従来用いられてきた分極性電極としては、活性炭、活性炭繊維等種々の素材があげられる。

活性炭を用いた例としては、活性炭の粉末を電解液と混合してペースト化して用いる電極が提案されている(特公昭55-41015号公報)。

〔発明の解決しようとする課題〕

しかしながら、このようなペースト電極に使用される活性炭の比表面積は、1500m²/g以下であり、この電極を用いたコンデンサは単位体積当りの容量が必ずしも十分ではなかった。ま

た、活性炭の製造工程は通常、原料の炭化・賦活の工程と粉碎工程とよりなり、原料の炭化・賦活には薬品賦活あるいはガス賦活の方法が適用されることが多い。したがって、高比表面積を有する活性炭を得ようとする場合、高温で長時間の賦活条件が要求されるため、反応工程中に反応容器からの重金属分が活性炭粉末中に混入して、得られる活性炭の純度が低下するという問題点があった。さらに粉碎工程中に金属などの不純物が活性炭に混入することが少なくなかった。このため、従来の電気二重層コンデンサにおいては、分極性電極を形成する活性炭が多くの不純物を含有しており、特に高温高負荷条件下において、電解液中に金属その他の不純物が溶出して電気化学的反應を引起すことによってコンデンサの長期信頼性が損なわれるという問題点があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者はこれら諸問題を解決することを目的として種々研究検討した結果、このような活性

3

があり、これらの諸欠点を有さない原料としてヤシガラを用いるのが最も好ましい。

本発明で使用するヤシガラを原料とする活性炭が含有する不純物量としてはFeが200ppm以下好ましくは100ppm以下、Ni、Crが10ppm以下好ましくは5ppm以下、Naが200ppm以下好ましくは150ppm以下、Kが200ppm以下好ましくは100ppm以下、Clが300ppm以下好ましくは100ppm以下であり灰分として0.5%以下好ましくは0.4%以下が適当である。活性炭の不純物含有量が前記範囲を逸脱すると、長期信頼性に著しい悪影響を及ぼすので不適当である。

また活性炭の物性としては比表面積が1500~1900 m^2/g 好ましくは1650~1850 m^2/g が適当である。

これ以上の比表面積を有する活性炭を得ようとする、収率が低下するので実用的ではない。又、平均細孔径としては13~20 \AA 好ましくは14~19 \AA 、全細孔容積としては0.6~0.9 ml/g 好ましくは0.65~0.8 ml/g であり、細孔径

5

特開平 1-241811(2)

炭に対し、他の不純物を添加して悪影響を解決するよりも、前記不純物の許容量を特定化することにより、かえって安定した活性を長期にわたり持続し得る電極を得ることが可能になることを知見し、本発明の目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は、分極性電極と電解液の界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、不純物としてFe 200ppm以下、Cr 10ppm以下、Ni 10ppm以下、Na 200ppm以下、K 200ppm以下、Cl 300ppm以下を有し灰分が0.5%以下である活性炭よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するにある。

本発明で分極性電極に用いる活性炭は原料としてオガクズ等木質系フェノール樹脂、ビッチ系樹脂等があるが、前者は1500 m^2/g 以上の高比表面積を得ることは難しく、また不純物含有量も大きく、また後者は比表面積を上げることは容易であるが、コストが非常に割高となる欠点

4

20 \AA 以上の細孔の全細孔容積に対して30~50%好ましくは35~45%のものが好適である。

本発明で用いる電極としては、この活性炭粉末を電解液と混合してペースト化したものを電極として用いることも可能である。しかしながら、単位体積当りの容積と機械的強度のさらに良好な電極としては、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略称する)などの耐化学薬品性の優れた結着剤を用いて活性炭粉末をシート化してなる電極があげられる。このようなシート状電極としては、まず活性炭微粉末に対して好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%の好ましくはPTFEを混合し、得られた粘稠な混合物を圧縮、押出し、もしくは圧延、またはこれらの手段を組合せることによってシート状に成形したものが好適に使用できる。

このシート状成形物は、さらに必要に応じて一軸方向、または二軸方向に延伸処理される。この延伸処理は、20~380℃好ましくは20~

6

200℃において、好ましくは原長の1.1～5.0倍、特に好ましくは1.2～2.0倍になるように公知の方法（たとえば、特開昭59-166541号公報）により行なわれる。このようにして得られた延伸処理物は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、さらにロール、プレスなどにより圧延または圧縮処理した後、焼成または半焼成処理して使用する。

本発明で活性炭よりなる分極性電極と組合せて使用する電解液は特に限定されるものではなく、電気二重層コンデンサ用として使用可能なもの、すなわち、非水溶媒系または水溶液系電解液が適宜使用される。

本発明で活性炭よりなる分極性電極と組合せて使用される非水溶媒系電解液としては、たとえば過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸、パーアルキルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩、またはアミン塩などの溶質を、プロピレンカーボ

ネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタンなどの極性有機溶媒に0.3～1.5 M/l程度溶解させたものがあげられる。

活性炭よりなる分極性電極と組合せて用いる水溶液系電解液としては、高い電気伝導性を有する無機酸、無機塩基、または無機塩を溶質とするものが好適である。このような電解液の溶質（電解質）としては、たとえば硫酸、4フッ化ホウ酸、硝酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、4フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、高い伝導度が得られる点で特に好ましい。

7

水溶液系電解液の濃度は、10～90重量%の範囲で適宜選定することができ、一般に90重量%以上の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10重量%以下の濃度では、電導度が低下してコンデンサの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

前述のシート状物をコンデンサの形状に合せて加工・成形した電極間に多孔質のセパレータを挟み、前記のような電解液を含浸または満たしてケース中に密閉することによって本発明による電気二重層コンデンサが得られる。

多孔質セパレータとしては、たとえば、ポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、セパレータの厚みは50～200 μmが適当であり、100～150 μmとするのが特に好適である。

また本発明で用いる分極性電極からの集電方法も特に限定されるものではなく、従来から周知、公知の方法が使用可能である。例えば金属ケースに金属網を溶接しその上に電極を圧着し

8

たり、電極上にプラズマ溶射、メッキ等によって金属集電を形成したり、或は導電性接着剤によって接着する方法等が好ましく使用可能である。特に炭素質を含む導電性接着剤を用いる方法が好ましい。

本発明に用いられる導電性接着剤としては、バインダーをほとんど含まない高純度高鉛系のものが好ましいが、フェノールなどの樹脂系バインダーもしくは水ガラスなどの無機質バインダーを含む黒鉛あるいはカーボンプラック系の導電性接着剤なども用いることができる。

[実施例]

以下、本発明の実施例および比較例を図面を参照して具体的に説明する。

第1表に示した各種の活性炭70重量%、カーボンプラック20重量%およびPTFE（粒子径0.3 μm）10重量%よりなる粉末混合物100重量部に対して水200重量部を添加し、V形ブレンダー中で混和した。得られたペースト状混和物をロール成形機を用いて圧延し、厚さ1.1 mmの

9

シートとした。このシートを300℃に予熱した状態で一軸方向に1.1倍の倍率で延伸処理して厚さ0.6mmのシート状電極材料を得た。

このシート状電極材料を使用して第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20mm、厚さ2.0mm）を下記の手順で作製した。

前記シート状電極材料を円板状に打ち抜いて分極性電極1および2（直径15mm、厚さ0.6mm）とし、この分極性電極1、2をポリプロピレン織造不織布よりなるセパレータ3を介してステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液（実施例1、2、比較例1においてはテトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレーートをプロピレンカーボネートに1.0M/lの濃度で溶解したもの、実施例3、4、比較例2においては30%硫酸水溶液）を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を十分に含浸後、

ポリプロピレン製バックリング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封ロした。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、20℃において実施例1、2と比較例1では2.8V、実施例3、4と比較例2では0.9Vで、それぞれ30分間の定電圧充電を行い、その後1mA定電流放電し、放電時の端子間電圧が0Vに至るまでの時間を測定して初期容量（F）を算出した。さらに、交流二端子法（同被数1kHz）で内部抵抗を測定した。次に、同セルを70℃において1000時間実施例1、2と比較例1では2.8V、実施例3、4と比較例2では0.9V連続印加した後の容量を同様にして測定し、初期値と比較して容量劣化率（%）を算出した。以上の結果を第1表に示した。

1 1

1 2

第 1 表

項目 No.	電 解 液	灰分 (%)	不 純 物 含 有 量 (ppm)						コ ン デ ン サ 特 性			
									初 期 値		1000hr後	
			Fe	Cr	Ni	Na	K	Cl	内部抵抗 (Ω)	容量 (F)	内部抵抗 (Ω)	容量劣化率 (%)
実 施 例	1 非水溶液	0.5	60	2.0	1.0	140	90	80	6.3	2.27	18.3	15.2
	2 "	0.3	32	1.7	1.0	120	80	15	5.2	2.28	14.2	11.3
	3 水溶液	0.4	60	2.0	1.0	120	60	45	2.8	2.63	5.9	16.3
	4 "	0.3	32	1.7	1.0	120	60	15	2.0	2.72	4.3	10.2
比 較 例	1 非水溶液	0.8	220	35	40	260	310	350	8.2	2.02	58.3	40.2
	2 水溶液	0.9	270	50	70	300	320	410	3.0	2.22	32.4	33.8

1 3

〔 発 明 の 効 果 〕

以上説明したように本発明によれば、高温条件下での容量劣化率が低く且つ内部抵抗の増大も少ない長期信頼性の高い電気二重層コンデンサが得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

1, 2 … 分極性電極

3 … セパレータ

4 … キャップ

5 … 缶

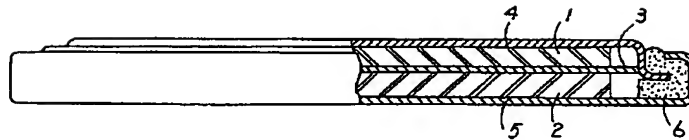
6 … パッキング

代理人 梶村 繁



1 4

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)7月12日

【公開番号】特開平1-241811

【公開日】平成1年(1989)9月26日

【年通号数】公開特許公報1-2419

【出願番号】特願昭63-68247

【国際特許分類第6版】

H01G 9/058

【FI】

H01G 9/00 301 A 9375-5E

手続補正書

平成7年 1月30日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和63年特許第68247号

2 発明の名称

電気二重層コンデンサ

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (004) 旭硝子株式会社

外1名

4 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号 第2文成ビル

氏名 弁護士(6864) 櫻 村 繁 郎

5 補正命令の日付 自発補正

6 補正により減少する請求項の数 2

7 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

8 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙の通り補正する。

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄を以下の通り補正する。

- a. 明細書第4頁第9行の「として」を「である」と訂正する。
- b. 明細書第4頁第12行の「を有し」を「で、」と訂正する。
- c. 明細書第4頁第12行の「である」の次に「ヤシガラ」を加入する。
- d. 明細書第4頁第15行の「本発明で」を削除する。
- e. 明細書第4頁第15行の「活性炭は」を「活性炭の」と訂正する。
- f. 明細書第4頁第16行の「木質系」を「木質系、」と訂正する。

- g. 明細書第4頁第17行の「系樹脂等」を「樹脂系」と訂正する。
- h. 明細書第5頁第1行の「これら」の前に「本発明では」を加入する。
- i. 明細書第5頁第2行の「のが最も好ましい」を削除する。
- j. 明細書第5頁第5行の「Ni, Cr が」を「Ni及びCrが各」と訂正する。
- k. 明細書第5頁第9行の「として」を「が」と訂正する。
- l. 明細書第5頁第10行の「が適当」を削除する。
- m. 明細書第6頁第1行の「細孔の」を「細孔が」と訂正する。
- n. 明細書第7頁第17行の「パーアルキルスルホン酸、」を削除する。
- o. 明細書第10頁第7行の「高鉛」を「黒鉛」と訂正する。
- p. 明細書第10頁第15行の「活性炭」の前に「ヤシガラ」を加入する。

以上

(別紙)

2. 特許請求の範囲

1. 分極性電極と電解液の界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、不純物であるFe 200ppm 以下、Cr10ppm 以下、Ni 10 ppm 以下、Na 200ppm 以下、K 200ppm以下、Cl 300ppm 以下で、灰分が0.5 %以下のヤシガラ活性炭よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。
2. ヤシガラ活性炭は、比表面積が $1500 \sim 1900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $13 \sim 20 \text{ \AA}$ 、全細孔容積が $0.6 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、細孔径 30 \AA 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して $30 \sim 50\%$ の範囲である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。
3. 電解液が非水有機系電解液である請求項1又は2記載の電気二重層コンデンサ。